

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 844 710**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **02 11673**
⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/032

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 20.09.02.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.03.04 Bulletin 04/13.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : JAGER LEZER NATHALIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ **COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT DES FIBRES.**

⑤⑦ Composition cosmétique comprenant des fibres rigides, sensiblement rectilignes, d'un polymère synthétique dans un milieu physiologiquement acceptable, dans laquelle le polymère est choisi parmi les polyuréthanes, les polyesters, les polymères acryliques, les polyoléfines, les polyamides non aromatiques et les polyimides-amides aromatiques.

La composition peut être une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore « top-coat », ou bien encore une composition de traitement cosmétique, de soin, des fibres kératiniques. Plus particulièrement, l'invention porte sur un mascara.

L'invention a trait également à l'utilisation de cette composition pour le maquillage des matières kératiniques, notamment des cils, sourcils et cheveux, ainsi qu'à un procédé de maquillage ou de soin cosmétique de ces dernières.

FR 2 844 710 - A1



COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT DES FIBRESDESCRIPTION

5 La présente invention concerne une composition cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant des fibres.

 L'invention a trait également à l'utilisation de cette composition pour le maquillage
10 des matières kératiniques, notamment des cils, sourcils et cheveux, ainsi qu'à un procédé de maquillage ou de soin cosmétique de ces dernières.

 La composition et le procédé de maquillage, selon l'invention, sont plus particulièrement destinés
15 aux fibres kératiniques, notamment sensiblement longitudinales, d'êtres humains, telles que les cils, les sourcils et les cheveux, y compris les faux cils, de préférence la composition et le procédé de maquillage, selon l'invention sont destinés aux cils.

20 La composition peut être une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore « top-coat », ou bien encore une composition de traitement cosmétique, de soin, des fibres kératiniques. Plus
25 particulièrement, l'invention porte sur un mascara.

 Il est connu, dans ce domaine de la technique, d'employer des fibres dans les compositions de maquillage ou de soin des matières kératiniques pour améliorer leurs propriétés cosmétiques.

30 Ainsi, il est connu du document JP-A-3 151 613 d'utiliser les fibres dans des

compositions de mascara pour conférer un effet d'allongement et d'épaississement aux cils. Les documents JP-A-57 158 714 et JP-A-9 263 518 décrivent des compositions de mascara comprenant des fibres et
5 des polymères de type acrylique en dispersion aqueuse.

De même, les documents JP-A-6 9340 et JP-A-7 179 323 décrivent des compositions de mascara comprenant des fibres et des polymères en dispersion aqueuse.

10 Le document FR-A-2 817 477 décrit des compositions ou formulations cosmétiques comprenant des fibres à base d'un polymère synthétique ou artificiel, tel que le polypropylène, le PET, le polyamide 6 et le polyamide 66.

15 Toutefois, les compositions cosmétiques contenant des fibres de l'art antérieur présentent un certain nombre d'inconvénients, tels qu'un maquillage hétérogène et peu précis.

En particulier, les compositions de mascara
20 contenant des fibres de l'art antérieur ne permettent pas d'obtenir un effet d'allongement optimal des cils après l'application de la composition. En effet, les fibres sont orientées et réparties de manière aléatoire sur les cils et ne se situent pas dans le prolongement
25 des cils.

L'effet obtenu par les compositions de mascara contenant des fibres de l'art antérieur est souvent esthétiquement inacceptable, notamment dans le cas de cils fournis et/ou longs et/ou recourbés, pour
30 lesquels on obtient un aspect des cils, dit « sapin de Noël », particulièrement disgracieux.

Il existe donc un besoin pour une composition cosmétique, en particulier une composition de mascara qui permette d'obtenir d'excellentes propriétés cosmétiques, un maquillage homogène et précis.

Il existe notamment un besoin pour une composition de mascara qui procure un allongement parfait, dans une continuité parfaite du cil, un positionnement régulier, non-aléatoire, des fibres exactement dans le prolongement du cil et donc un effet esthétique et d'allongement optimal.

En outre, cette composition doit, de préférence, conserver l'effet d'allongement dans le temps.

Le but de la présente invention est, entre autres, de répondre aux besoins et de satisfaire aux exigences mentionnés plus haut.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention par une composition cosmétique comprenant des fibres rigides, sensiblement rectilignes, d'un polymère synthétique dans un milieu physiologiquement acceptable, dans laquelle le polymère est choisi parmi les polyuréthanes, les polyesters, les polymères acryliques, les polyoléfines, les polyamides non aromatiques et les polyimides-amides aromatiques. Avantageusement, au moins 50 % en nombre, de préférence au moins 75% en nombre, et mieux au moins 90% en nombre des fibres sont telles que l'angle formé entre la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre à l'une des extrémités de la fibre et la droite reliant ladite extrémité au point sur l'axe central

longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur de fibre soit inférieur ou égal à 15° , et l'angle formé entre la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre en un point situé à
5 mi-longueur de la fibre et la droite reliant une des extrémités au point sur l'axe central longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur de fibre soit inférieur ou égal à 15° , pour une même longueur de fibre allant de 0,8 mm à 5 mm, de
10 préférence allant de 1 à 4 mm, de préférence de 1 à 3 mm, et mieux de 2 mm.

Avantageusement, l'angle, mentionné ci-dessus, est mesuré aux deux extrémités de la fibre et en un point situé à mi-longueur de la fibre, en
15 d'autres termes, on effectue dans ce cas trois mesures et la moyenne des angles mesurés est inférieure ou égale à 15° .

Notamment, la tangente, en tout point de la fibre, forme un angle inférieur ou égal à 15° .

20 Dans la présente demande, l'angle formé par la tangente en un point de la fibre est l'angle formé entre la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre audit point de la fibre et la droite reliant l'extrémité de la fibre la plus proche dudit point au
25 point sur l'axe central longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur de la fibre.

Généralement les fibres incluses dans la composition ont la même longueur de fibre ou une longueur sensiblement identique.

30 La composition, selon l'invention, se différencie fondamentalement des compositions de l'art

antérieur ; tout d'abord, parmi l'infinité de types de fibres pouvant être incorporés dans une composition cosmétique, telles que les fibres minérales, synthétiques, naturelles, ont été sélectionnées
5 seulement cinq familles spécifiques de fibres qui sont, selon l'invention, des fibres de polymère synthétique, ledit polymère synthétique étant choisi parmi les polyuréthanes, les polyester, les polymères acryliques, les polyoléfines, les polyamides non
10 aromatiques, et les polyimides-amides (ou polyamides-imides) aromatiques.

Un nombre très réduit de types de polymères synthétiques différents au niveau de leur structure ont donc été choisis pour être incorporés dans les
15 compositions de l'invention.

En outre, les fibres des compositions selon l'invention sont définies par un paramètre particulier se trouvant dans une plage particulière. Ce paramètre est, pour une même longueur de fibre allant de 0,8 mm à
20 5 mm, de préférence allant de 1 à 4 mm, de préférence de 1 à 3 mm, et mieux de 2 mm, l'angle formé par (entre) la tangente à l'axe central, longitudinal de la fibre à l'une de ses extrémités et la droite reliant ladite extrémité au point sur l'axe central
25 longitudinal de la fibre correspondant ou situé à la moitié de la longueur de la fibre qui doit, selon l'invention, être inférieur ou égal à 15° , de préférence inférieur ou égal à 10° , de préférence encore inférieur ou égal à 5° , et l'angle formé entre
30 la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre en un point situé à mi-longueur de la fibre et la droite

reliant une des extrémités au point sur l'axe central longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur de fibre qui doit, selon l'invention, être inférieur ou égal à 15° , de préférence inférieur ou égal à 10° , de préférence encore inférieur ou égal à 5° . Cette condition d'angle doit, de plus, être satisfaite par au moins un nombre majoritaire des fibres, c'est-à-dire 50% en nombre de fibres, de préférence au moins 75% en nombre des fibres et mieux au moins 90 % en nombre des fibres.

Plus précisément, selon l'invention, lorsque l'on observe au microscope, avec un objectif permettant un grossissement de 2,5 et avec une vision plein champ, un milieu dans lequel sont dispersées les fibres à une concentration des fibres de 1 % en poids, un nombre majoritaire des fibres, c'est-à-dire au moins 50% en nombre des fibres, de préférence au moins 75% en nombre des fibres, et mieux au moins 90 % en nombre des fibres doivent satisfaire à la condition angulaire définie plus haut. La mesure conduisant à la valeur de l'angle est effectuée pour une même longueur de fibres, cette longueur est comprise dans la gamme allant de 0,8 mm à 5 mm, de préférence de 1 à 4 mm, de préférence de 1 à 3 mm et mieux de 2 mm. La vision plein champ permet de voir les fibres dans leur intégralité.

Le milieu dans lequel est réalisée l'observation est un milieu dispersant assurant une bonne dispersion des fibres, par exemple de l'eau, un gel aqueux d'argile ou de polyuréthane associatif. On peut même réaliser une observation directe de la composition contenant les fibres.

En fait, les fibres incluses dans les compositions de l'invention peuvent aussi être définies comme étant des fibres rigides, par opposition aux fibres des compositions de l'art antérieur, qui ne sont pas des fibres rigides et forment, de ce fait, des boucles de courbures assez importantes à l'observation au microscope.

En d'autres termes, les fibres des compositions de l'invention, initialement sensiblement droites, lorsqu'elles sont placées dans un milieu dispersant, ne voient pas leur forme sensiblement modifiée, ce qui se traduit par la condition angulaire définie ci-dessus, reflétant une forme que l'on peut qualifier de toujours, sensiblement droite, linéaire, rectiligne, une forme de "bâton".

Cette condition d'angle reflète la rigidité conservée des fibres qui peut difficilement être exprimée par un autre paramètre que celui choisi selon l'invention pour des objets ayant une taille aussi faible que les fibres mise en œuvre dans les compositions de l'invention.

Plus exactement, la condition d'angle à laquelle doivent satisfaire les fibres des compositions de l'invention illustre la conservation de la forme des fibres, qui demeure sensiblement rectiligne, en raison de la rigidité de la fibre.

Avec les fibres de l'art antérieur, qui ne se présentent pas comme des « bâtonnets droits » et qui ne satisfont donc pas à la condition d'angle des fibres des compositions de l'invention, l'effet d'allongement ne peut être obtenu et n'est donc pas optimisé.

Les fibres de l'art antérieur qui sont souples n'ont pas de forme initialement rectiligne et lorsqu'elles sont placées dans un milieu dispersant tel qu'une composition cosmétique, ces fibres se déforment
5 en formant des boucles, et ne procurent aucun effet d'allongement, et donnent un aspect inesthétique du cil. Pour employer une comparaison triviale, les fibres selon l'invention peuvent être comparées à des spaghetti avant cuisson qui sont rigides, rectilignes
10 et conservent cette forme alors que les fibres de l'art antérieur, souples, pourraient être comparées à des spaghetti cuits qui se déforment, se recourbent, et ne peuvent pas maintenir une forme rectiligne.

Les compositions de l'invention,
15 incorporant les fibres spécifiques décrites plus haut, possèdent d'excellentes propriétés cosmétiques, en particulier elles permettent un maquillage homogène et précis, dans le cas des mascaras. Les fibres des compositions de l'invention ne sont pas disposées de
20 manière aléatoire, mais se placent dans le prolongement des cils. En fait, la composition selon l'invention confère un très bon effet d'allongement aux cils, grâce aux fibres particulières qu'elle contient, et qui se placent parfaitement, exactement, dans le prolongement
25 du cil. La composition de l'invention permet, en fait, de réaliser une véritable « prothèse » du cil, ce qui est totalement impossible avec les compositions de l'art antérieur, renfermant des fibres non-rigides.

Les compositions de mascara, selon
30 l'invention, assurent un parfait allongement et un effet esthétique optimal, même dans le cas des cils

fournis et/ou longs et/ou recourbés, pour lesquels des effets particulièrement inesthétiques étaient obtenus avec les compositions de l'art antérieur, comprenant des fibres, se courbant, non rigides.

5 Les compositions de mascara, selon l'invention, réalisent une continuité parfaite du cil, si bien que les fibres ne peuvent plus être observées à l'œil nu car elles sont dans le prolongement exact du cil et « miment » parfaitement celui-ci.

10 Par « fibre », il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D, tel que L soit généralement très supérieur à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est
15 choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2 500, de préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150.

Les fibres utilisables dans la composition de l'invention peuvent être unitaires ou organisées, par exemple tressées, creuses ou pleines. Leur forme, à
20 savoir la forme de leur section, peut être quelconque et notamment la section peut être circulaire ou polygonale, par exemple, triangulaire, carrée, hexagonale ou octogonale plate ou présenter plusieurs lobes (forme en « trèfle »), selon l'application
25 spécifique envisagée. Généralement, leurs extrémités sont épointées et/ou polies pour éviter de se blesser. En outre, les fibres mises en œuvre dans la composition de l'invention ne sont pas des fibres, par exemple des fibres plates, à structure multicouche de polymère
30 (comportant au moins deux couches) telle que la structure multicouche crée un effet de couleur par

interférences des rayons lumineux, qui diffractent et diffusent différemment selon les couches ; de telles fibres sont décrites dans les documents EP-A-911 217, EP-A-686 858 et US-A-5,472,798.

5 Généralement, les fibres ont une longueur allant de 0,8 à 5 mm, de préférence de 1 à 4 mm et mieux allant de 1 mm à 3 mm par exemple de 2 mm. Leur section peut être comprise dans un cercle d'un diamètre allant de 2 nm à 500 μ m, de préférence allant de 100 nm
10 à 100 μ m et mieux de 1 μ m à 50 μ m.

Le poids ou titre des fibres est souvent donné en denier et représente le poids en gramme pour 9 km de fil. De préférence, les fibres selon l'invention ont un titre choisi dans la gamme allant de
15 0,15 à 30 deniers et mieux de 0,18 à 18 deniers.

Les fibres peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids,
20 et mieux de 0,3 % à 3 % en poids.

Les fibres sont selon l'invention choisies parmi les fibres de polyamide non aromatiques, tel que certains NYLON[®], de polymère acrylique, de polyoléfine et notamment de polyéthylène ou de polypropylène, de
25 polyester, de polyuréthanes, et de polyimides-amides aromatiques, telles que les fibres KERMEL[®] et KERMEL TECH[®] de chez RHODIA, les fibres formées d'un mélange de polymères, tels que ceux mentionnés ci-avant, comme des fibres de polyamide/polyester.

30 Comme exemple de fibres rigides, on peut citer :

- des fibres rigides de polyesters, telles que celles obtenues par découpe de fils vendus sous les dénominations FIBRE 255-100-R11-242T TAILLE 3 MM (section octalobée), FIBRE 265-34-R11-56T TAILLE 3 MM (section ronde), FIBRE COOLMAX 50-34-591 TAILLE 3 MM (section tétralobée) par la société DUPONT DE NEMOURS ;

- des fibres rigides de polyamides, telles que celles vendues sous les dénominations TRILOBAL NYLON 0.120-1.8 DPF ; TRILOBAL NYLON 0.120-18 DPF ; NYLON 0.120-6 DPF par la société Cellusuede products ; ou obtenues par découpe de fils vendus sous la dénomination FIBRE NOMEX BRAND 430 TAILLE 3 MM par la société DUPONT DE NEMOURS.

Par ailleurs, les fibres peuvent être traitées ou non en surface et/ou enrobées ou non, par exemple par un agent actif et/ou un colorant et/ou un pigment.

L'enrobage, le dépôt, par exemple, d'agent actif, et/ou pigment et/ou colorant, sur les fibres peuvent se faire en plongeant les fibres dans une solution d'agent actif, afin de greffer ou d'adsorber l'agent actif à la surface des fibres.

On peut aussi incorporer un agent actif, et/ou pigment et/ou colorant dans la masse même du polymère dans la matrice du polymère formant les fibres. La présence de l'agent actif au sein même de la fibre permet d'améliorer sa stabilité, notamment s'il s'agit d'un agent actif sensible aux dégradations de toutes sortes.

En incorporant l'agent actif dans ou sur les fibres, on obtient une diffusion plus importante de

l'agent actif sur une durée plus longue car les fibres restent à la surface de la peau et permettent la diffusion optimale de l'agent actif, tandis que lorsque celui-ci est mis en œuvre isolément, sans être
5 incorporé dans une fibre, il est attaqué et éliminé par les fluides corporels, tels que le sébum, les larmes, etc.

En d'autres termes, l'inclusion de l'agent actif et/ou pigment et/ou colorant dans la fibre
10 provoque un effet que l'on peut qualifier généralement d'effet de rémanence.

Les produits KERMEL® et KERMEL TECH®, par exemple, sont teints dans la masse, ce qui offre une très grande durabilité des coloris dans le temps.

15 Avantageusement, on peut utiliser des fibres insolubles dans l'eau.

Cependant, les fibres particulièrement préférées, qui peuvent être incorporées dans les compositions de l'invention, sont les fibres de
20 polyimides-amides ou polyamides-imides aromatiques, telles que les fibres KERMEL® et KERMEL TECH® de chez RHODIA®.

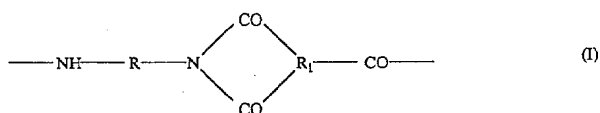
L'incorporation de ces fibres très spécifiques de polyimides-amides aromatiques dans des
25 compositions cosmétiques, telles que des compositions de mascara permet d'obtenir tous les effets bénéfiques, mentionnés plus haut, en particulier en ce qui concerne les effets d'allongement et de « mime » du cil.

Bien évidemment, ces fibres de
30 polyamides-imides répondent à la condition de rigidité,

de courbure, à laquelle doivent satisfaire toutes les fibres mises en œuvre selon l'invention.

Ces fibres ont une bonne innocuité cosmétique ; une bonne résistance chimique aux solvants et une bonne résistance mécanique.

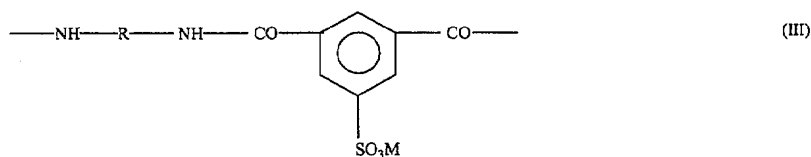
Les polyimides-amides aromatiques entrant dans la composition des fibres selon l'invention peuvent être tout polyimide-amide aromatique, mais ils comprennent généralement un motif récurrent répondant à la formule générale (I) suivante :



Ces polyimides-amides aromatiques comprennent, en outre, éventuellement, un motif récurrent (motif « amide ») de formule (II) :

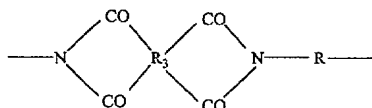


Ces polyimides-amides aromatiques comprennent, en outre, éventuellement, un motif récurrent (motif « amide ») de formule (III) :



Ces polyimides-amides aromatiques comprennent, en outre, éventuellement, un motif récurrent (motif « amide ») de formule (IV) :

5



dans lesquelles R représente un groupe aromatique divalent, R₂ représente un groupe aromatique divalent, R₃ représente un groupe aromatique tétravalent, R₁ représente un groupe aromatique trivalent, et M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Par exemple, R et R₂ représentent chacun indépendamment un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ;

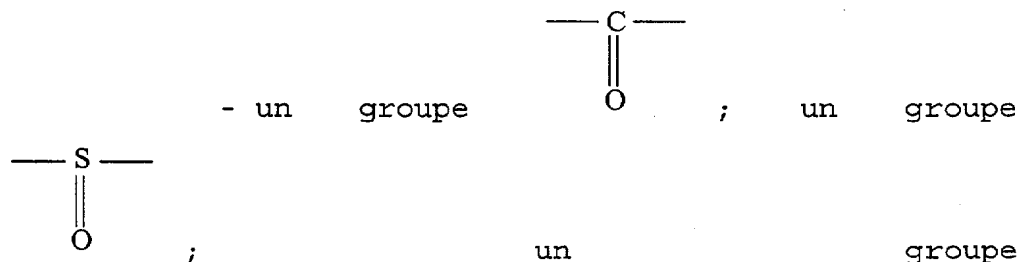
R₁ représente un groupe trivalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O.

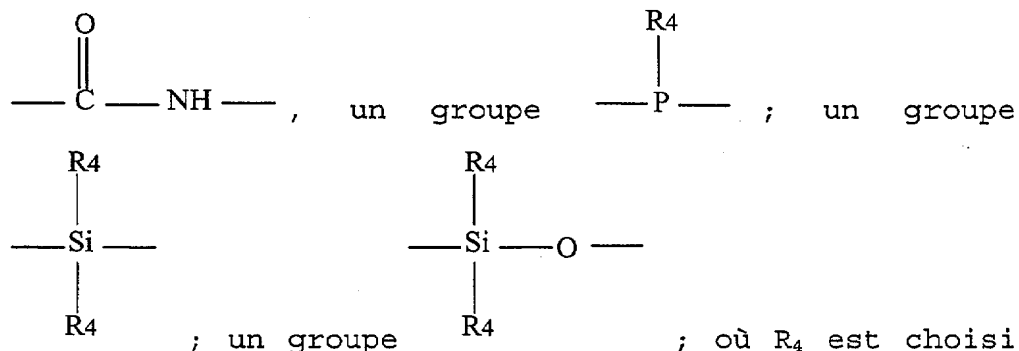
Dans la formule (I) citée ci-dessus, R_1 peut être, par exemple, un cycle benzénique éventuellement substitué, par un ou deux substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle et alcoxy de 1 à 10 C, les atomes d'halogène, le groupe nitro et le groupe sulfonyle ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle et alcoxy de 1 à 10 C, les atomes d'halogène, le groupe nitro et le groupe sulfonyle ; par exemple R_1 pourra comprendre de 2 à 5 cycles, reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent, l'enchaînement desdits cycles pouvant être indépendamment en méta ou en para.

Ledit groupe divalent reliant lesdits cycles est choisi par exemple parmi :

- un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle linéaire ou ramifié (par exemple un groupe alkylidène ou alkylène) de 1 à 10 C éventuellement substitué, de préférence sur le même carbone, par un ou plusieurs halogènes choisis parmi F, Cl, Br et I et/ou par un ou plusieurs groupes hydroxyle(s), de préférence encore ledit groupe divalent est un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle perfluoré, par exemple alkylène perfluoré ;

- un hétéroatome choisi parmi O, S ;





5 ; un groupe ; où R_4 est choisi parmi les groupes alkyle de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, etc.

R_1 peut également représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle et les groupes alcoxy de 1 à 10 C, les
10 atomes d'halogène, le groupe nitro et le groupe sulfonyle, ledit groupe carboné polycyclique comprenant par exemple de 2 à 5 cycles benzéniques choisis par exemple parmi le naphthalène, le phénanthrène, le coronène, le pérylène, le phénylindane, etc.

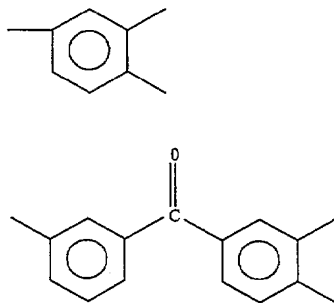
15 R_1 peut aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé, à caractère aromatique tel que thiophène, pyrazine, pyridine, furanne, quinoléine, quinoxaline, isobenzofuranne, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs
20 substituants choisis parmi les groupes alkyles (par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, etc.) et alcoxy de 1 à 10 C, les atomes d'halogènes (F, Cl, Br, I), le groupe nitro et le groupe sulfonyle.

25 Parmi les polyimides-amides utilisables dans le cadre de l'invention, on citera ceux dans

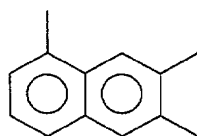
lesquels R_1 est un cycle benzénique, un ensemble de deux cycles benzéniques reliés entre eux par un pont oxygène, ou un cycle naphtalénique.

Les groupes R_1 préférés sont :

5



et



Le groupe R_3 répond à la même définition que le groupe R_1 à la différence qu'il s'agit d'un
10 groupe tétravalent et non trivalent.

R et R_2 qui peuvent être identiques ou différents représentent chacun par exemple un cycle benzénique divalent à enchaînement meta, ou para ; éventuellement substitué par un ou plusieurs
15 substituants choisis parmi les groupes alkyle et alcoxy de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, butyle, méthoxy...., les atomes d'halogène, le groupe nitro et le groupe sulfonyle ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués par un ou

plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10C, les atomes d'halogène, le groupe nitro, et le groupe sulfonyle, par exemple R et R₂ peuvent comprendre de 2 à 5 cycles, reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent.

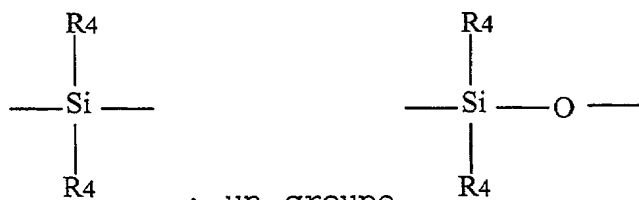
Ledit groupe divalent reliant les cycles benzéniques de R ou R₂ est choisi par exemple parmi :

- un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle linéaire ou ramifié (par exemple un groupe alkylidène ou alkylène) de 1 à 10 C éventuellement substitué, de préférence sur le même carbone par un ou plusieurs halogènes choisis parmi F, Cl, Br et I et/ou par un ou plusieurs groupes hydroxyle(s), de préférence encore ledit groupe divalent est un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle perfluoré, par exemple alkylène perfluoré ;

- un hétéroatome choisi parmi O, S ;

- un groupe $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$; un groupe $\begin{array}{c} \text{---S---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$; un groupe

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---NH---} \end{array}$, un groupe $\begin{array}{c} \text{R}_4 \\ | \\ \text{---P---} \end{array}$; un groupe



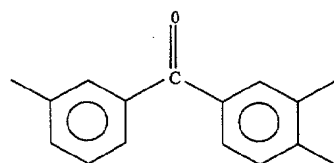
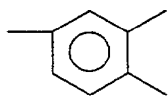
; un groupe ; où R_4 est choisi parmi les groupes alkyle de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, etc.

R et R_2 peuvent également chacun
 5 représenter un groupe carboné polycyclique condensé divalent éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle et alcoxy de 1 à 10 C, les atomes d'halogène, le groupe nitro et le groupe sulfonyle, ledit groupe carboné
 10 polycyclique peut comprendre par exemple de 2 à 5 cycles benzéniques, et il peut être choisi par exemple parmi le naphthalène, le phénanthrène, le coronène, le pérylène, le phénylindane, etc.

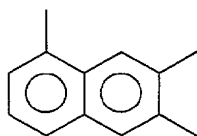
R_2 peut aussi représenter un hétérocycle ou
 15 un hétérocycle condensé à caractère aromatique par exemple thiophène, pyrazine, pyridine, furanne, quinoléine, quinoxaline, isobenzofuranne, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes
 20 alkyle, et alcoxy de 1 à 10 C, par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, méthoxy, les atomes d'halogènes (F, Cl, Br, I), le groupe nitro, et le groupe sulfonyle.

Les polyimides-amides préférées sont ceux dans lesquels R est un groupe diphénylméthane et R_2 , un
 25 groupe phényl-1,4-diyle ; ou R un groupe diphényléther, et R_2 est un groupe phényl-1,4-diyle.

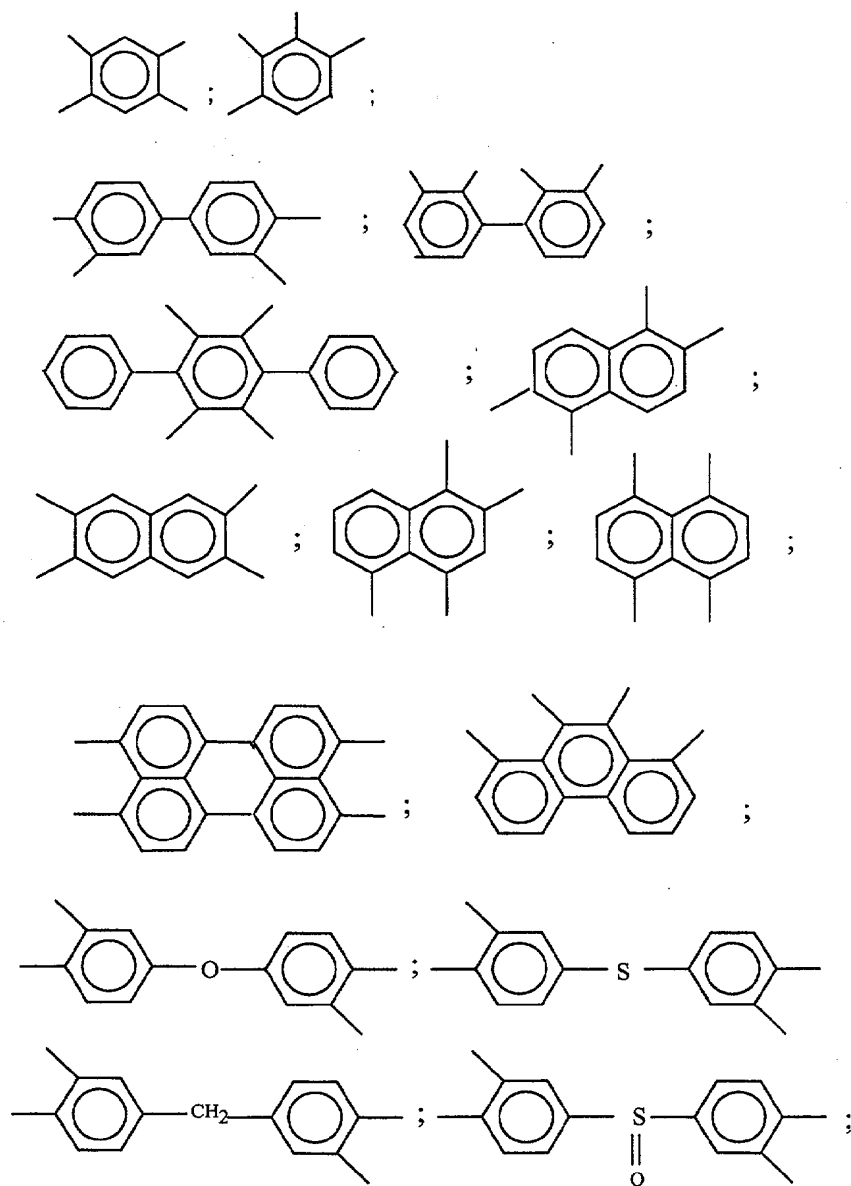
Des exemples du groupe R_1 ont déjà été donnés plus haut :

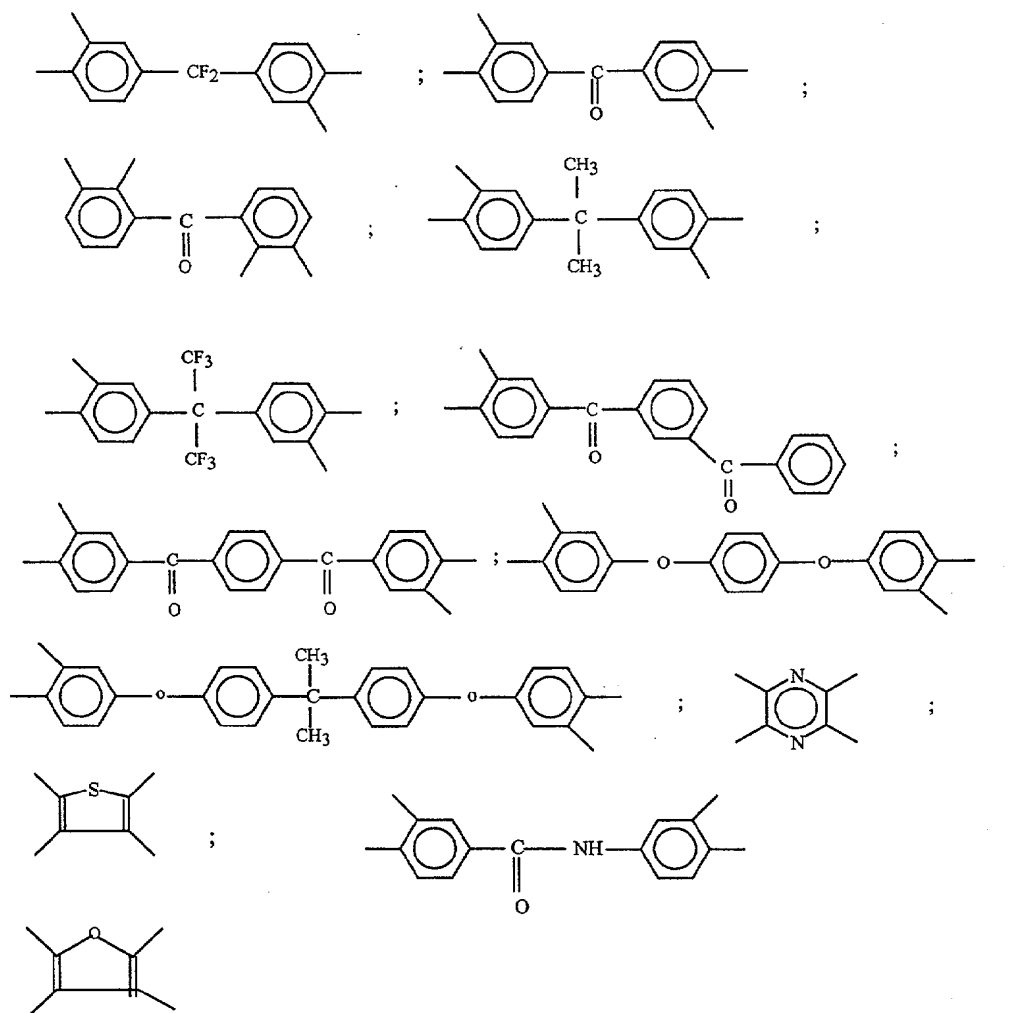


et



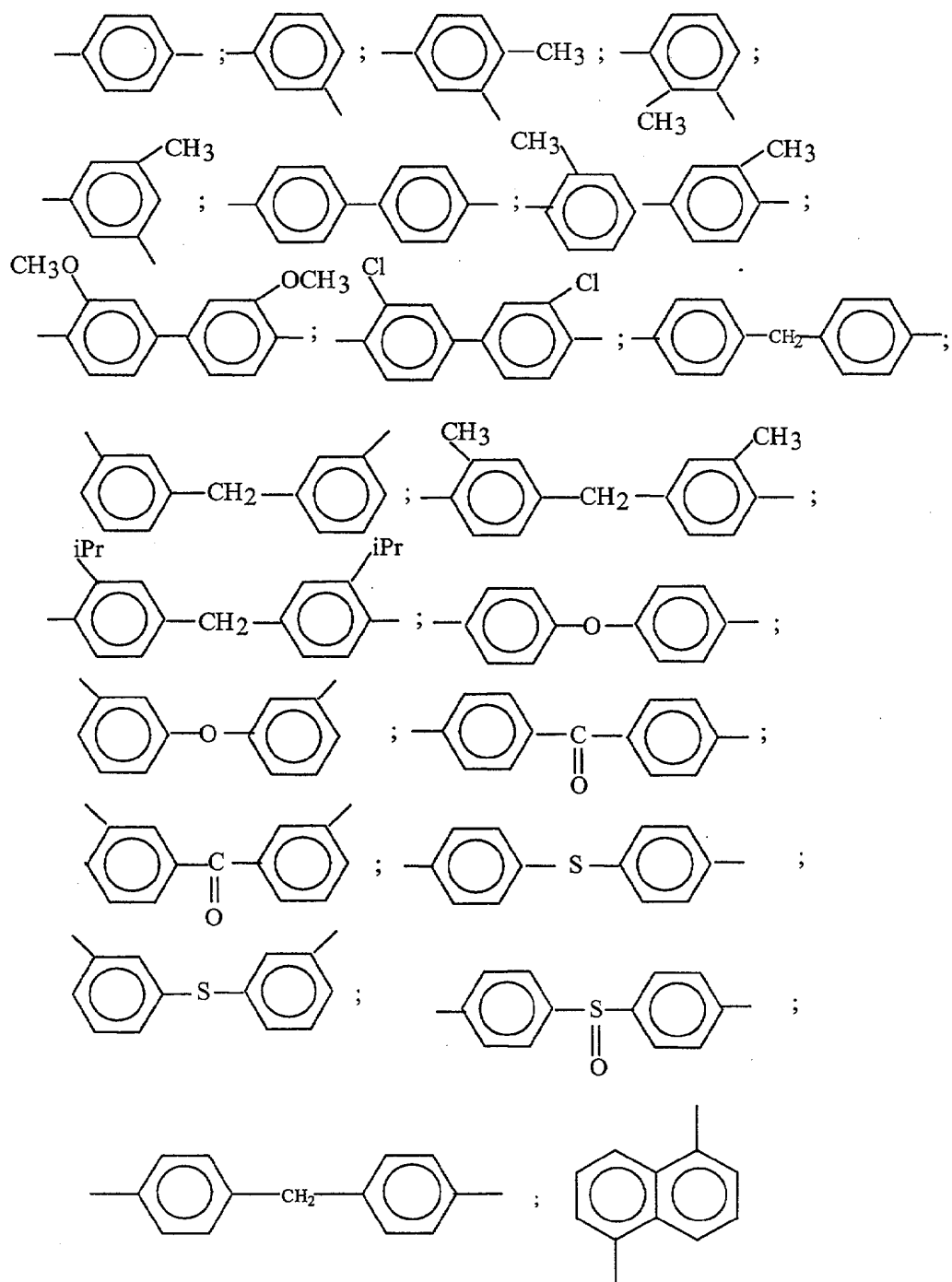
Des exemples du groupe R_3 sont les
5 suivants :

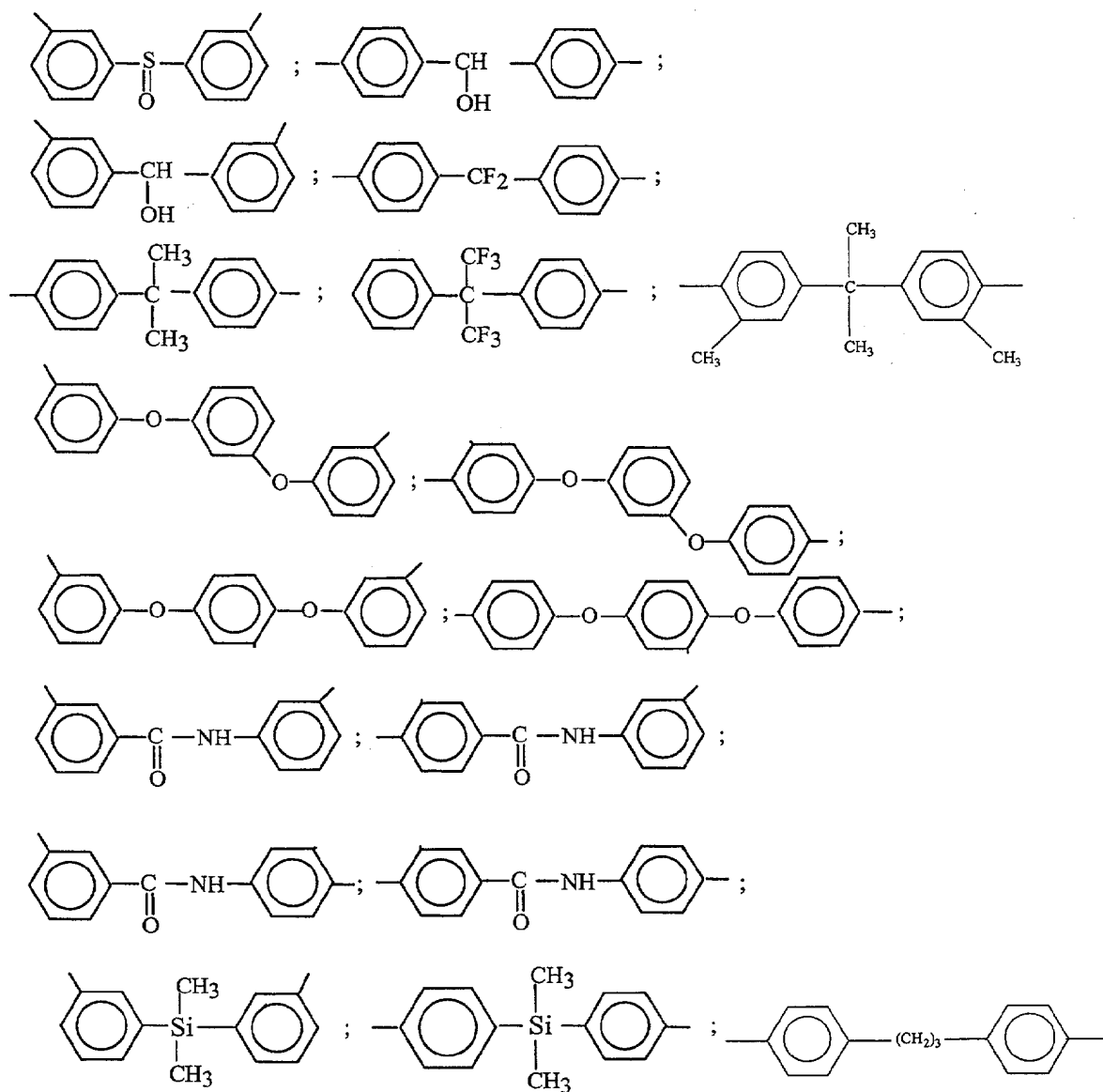




Il est à noter que d'autres exemples de
 5 groupes R_1 sont les équivalents trivalents des groupes
 tétravalents R_3 exemplifiés ci-dessus.

Des exemples des groupes R et R_2 sont les
 suivants :





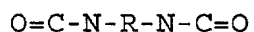
Les polyimides-amides aromatiques formant
5 les fibres mises en oeuvre dans la composition de
l'invention peuvent être obtenus par tous les procédés
connus de l'homme du métier pour la préparation des
polyimides-amides aromatiques, de préférence, par

réaction d'un diisocyanate avec l'anhydride triméllitique.

Des procédés de préparation sont décrits, notamment dans les documents de PIGEON et le document
5 US-A-3 802 841, cités ci-après.

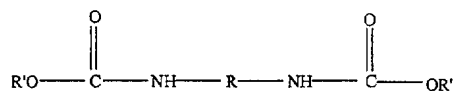
Des fils ou fibres de polyimide-amide, qui peuvent être utilisés pour les compositions de l'invention, sont décrits, par exemple, dans le document de R. PIGEON et P. ALLARD, Chimie
10 Macromoléculaire Appliquée, 40/41 (1974), pages 139-158 (n° 600), auquel on pourra se référer. Le polyamide-imide est préparé par polycondensation directe de l'anhydride triméllitique avec un diisocyanate aromatique de formule :

15

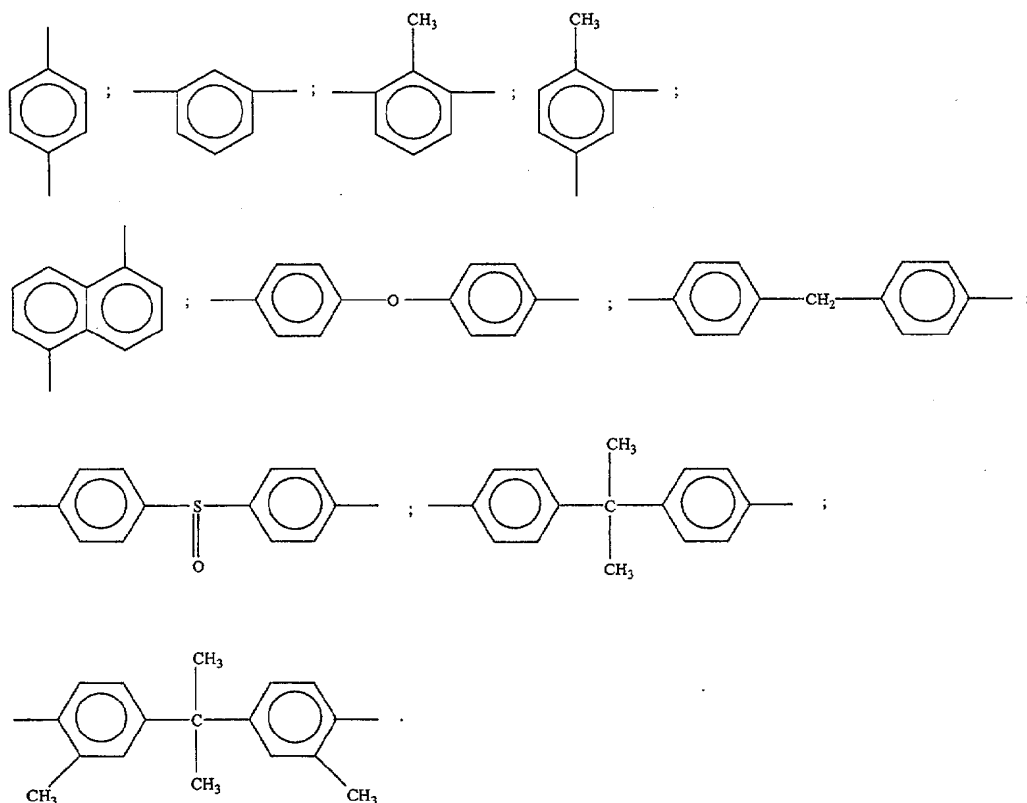


par élimination du CO_2 .

Le diisocyanate aromatique peut être
20 remplacé par son dérivé uréthane de formule :



Dans ces formules, R, qui peut avoir la
25 signification déjà donnée plus haut, représente, de préférence :



5 En outre, on peut aussi obtenir un
 copolyimide-imide en remplaçant partiellement
 l'anhydride triméllitique (TMA) par un acide
 dicarboxylique ou un dianhydride (troisième composant),
 ce qui provoque une modification du rapport amide/amide
 10 dans le polymère. Le troisième composant peut être
 choisi parmi l'acide isophtalique, l'acide
 téréphtalique, l'acide diphénylique, l'acide
 dicarboxylique de phénylindane, et l'anhydride
 pyromellitique. Ce troisième composant peut être
 15 présent dans une proportion pouvant aller jusqu'à 10,

20, 30 ou 40 % en moles du mélange TMA et troisième composant.

La réaction de l'anhydride triméllitique, avec un diisocyanate, s'effectue dans un solvant polaire, tel que le DMF, le DMAC, le NMP, et leurs
5 mélanges. Les solvants et réactifs sont, de préférence, d'une grande pureté.

Les réactifs, en quantité stoechiométrique, sont ajoutés sous agitation dans un réacteur, chauffé
10 selon un programme de chauffage déterminé et on arrête la réaction par refroidissement, quand la viscosité correcte est obtenue.

Par exemple, la réaction, notamment pour obtenir les amides de triméllitide de polydiphényl méthane peut être réalisée par chauffage à de 80 à
15 150°C, pendant 3,5 heures, puis chauffage à 450°C, pendant 4,5 heures, ou bien par chauffage pendant 8 heures, à de 80°C, à 150°C, par exemple de 80, 120, ou 150°C.

Après réglage de la concentration et filtration, la solution est filée selon les procédés connus par voie humide et à sec et les fils sont coupés à la longueur de fibre voulue pour être incorporées dans les compositions selon l'invention.

25 Le filage se fait, sans difficultés particulières, aussi bien par un procédé à sec que par un procédé par voie humide, à condition qu'il y ait un rapport correct entre la viscosité et la concentration.

Dans le filage à sec, la solution est comprimée à l'aide d'une pompe de titrage par le biais
30 d'une buse de filage qui se situe à l'extrémité

supérieure d'un réservoir chauffé à la verticale. Le solvant s'évapore sous l'action du flux de gaz et est à nouveau piégé par condensation.

Dans le filage par voie humide, la buse de filage est plongée dans un bain précipité d'eau et de solvant. Dans ce bain, le polymère est précipité sous forme de gel de monofils qui sont ensuite partiellement étirés, lavés et séchés. Il faut cependant souligner que pour enlever complètement le solvant, un traitement de lavage plus en profondeur que pour les fibres traditionnelles filées à partir d'une solution doit être réalisé. On peut ajouter à la solution de filage, sans problème, d'autres additifs, notamment des pigments. De cette manière, on peut obtenir une série de coloris dotés d'une bonne tenue, aussi bien pour les fils sans fin que les fils de fibres.

D'autres polyimide-amides, qui peuvent être utilisés pour former les fibres des compositions de l'invention, sont décrits dans le document US-A-3 802 841, à la description duquel on pourra également se reporter.

Ce document US décrit la préparation de polyimides-amides par réaction d'une diamine ou de l'un de ses dérivés, tel qu'un diisocyanate aromatique avec un anhydride d'acide ou l'un de ses dérivés.

Les diisocyanates aromatiques sont, par exemple, le toluylène diisocyanate, le 4',4'-diisocyanatodiphénylméthane, le 4',4'-diisocyanatodiphénylpropane et le 4'-diisocyanatodiphényléther. Ainsi, dans ce document, on fait réagir un acide polycarboxylique, de

préférence, un acide tricarboxylique avec une ou plusieurs diamines. Les acides polycarboxyliques, qui sont utilisés avantageusement dans la préparation du polyamine-imide, sont, par exemple, l'acide
5 triméllitique, l'acide benzophénone
3,3',4'-tricarboxylique et l'acide
naphtalène-1,4,5-tricarboxylique ou des dérivés de celles-ci.

En outre, un diacide ou un dérivé de
10 celle-ci, tel qu'un chlorure d'acide, peut être utilisé dans le système réactionnel pour créer la liaison amide-imide, des exemples de ces acides sont l'acide isophtalique, et l'acide téréphtalique, éventuellement substitués. D'autres acides dicarboxyliques et chlorure
15 de ceux-ci sont cités à la colonne 3, ligne 32, colonne 4, ligne 42 de ce document, auxquelles on pourra se reporter.

Les diamines sont citées à la colonne 1, ligne 44 - colonne 2, ligne 51 de ce document,
20 auxquelles on pourra se reporter.

Un exemple de polyimide-amide, préparé dans ce document, est obtenu par réaction de 100 moles de 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane avec 80 moles d'anhydride triméllitique, 16 moles d'acide
25 téréphtalique et 4 moles de sel de sodium de l'acide sulfo-5-isophtalique.

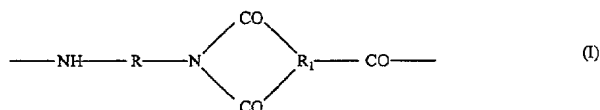
D'autres polyimides-amides aromatiques, qui peuvent être utilisés dans les compositions de l'invention, font l'objet du document FR-A-2 079 785,
30 qui décrit des fils brillants à base de polyimide-amide contenant au moins 3 % de motifs, enchaînements issus

de dicarboxy-3,5-benzène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux, par filage humide d'une solution de polymère dans la N-méthylpyrrolidone, dans un bain coagulant aqueux contenant également de la N-méthylpyrrolidone, puis étirage, lavage et séchage.

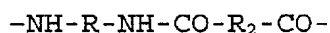
Les compositions de l'invention peuvent aussi comprendre des fibres de polyimides-amides aromatiques dont le polymère est décrit dans le document EP-A1-0 360 728.

Ce polymère comprend :

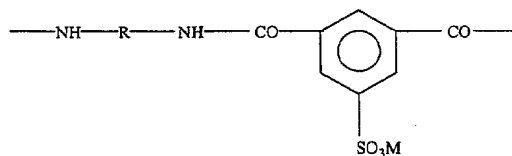
- des motifs amide-imide de formule :



- des motifs amides de formule :



- et, éventuellement, des motifs amide de formule :



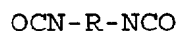
dans lesquelles, et comme déjà mentionné plus haut, R représente un radical aromatique divalent, R₁

représente un radical aromatique trivalent, R_2 représente un radical aromatique divalent et M est un métal alcalin ou alcalino-terreux.

De préférence, les motifs (I) représentent de 80 à 100 % des motifs, les motifs (II) représentent de 1 à 5 % des motifs et les motifs (III) représentent de 0 à 20 % de l'ensemble des motifs.

Les polyimides-amides (PIA), de ce document, sont obtenus par polycondensation dans tout solvant approprié :

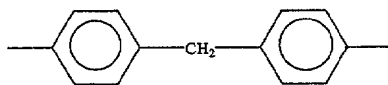
- d'au moins un diisocyanate de formule :



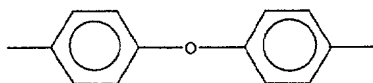
dans laquelle R est un groupe aromatique divalent, déjà défini plus haut, tel que le diphénylméthane-4,4'-diisocyanate et, de préférence, le diphényléther-4,4'-diisocyanate ou leurs mélanges avec :

- un anhydrique acide aromatique, tel que l'anhydride triméllitique ;
- un diacide aromatique, tel que l'acide téréphtalique ;
- et, éventuellement, un dicarboxybenzène sulfonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence le dicarboxybenzène sulfonate de sodium ou de potassium.

Les fils et fibres de ce document possèdent une structure chimique, telle que définie ci-dessus, dans laquelle R est un radical , tel que :

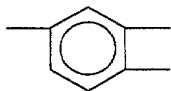


et, de préférence :



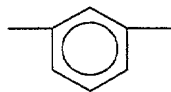
5

et R_1 , de préférence, un radical :



10

R_2 , de préférence, un radical :



15

et M est, de préférence, Na ou K.

Les fils de PIA, selon ce document, sont obtenus par filage à l'humide, à partir de solutions de polymère dans un solvant ou mélange solvant. La concentration des solutions de filage est comprise entre 4 et 35 %, de préférence entre 5 et 35 %. Les polymères sont dissous dans un solvant ou mélange solvant contenant de 5 à 100 % en poids de

20

diméthyléthylène urée de pH < 7 et 0 à 55 % d'un solvant polaire aprotique anhydre, tel que la N-méthylpyrrolidone, le diméthylacétamide, le diméthylformamide, la tétraméthylurée ou la γ butyrolactone.

Les solutions utilisables doivent posséder une viscosité comprise entre 100 et 200 poises, de préférence entre 150 et 160 poises. Elles doivent également contenir divers adjuvants, tels que pigments, matifiants pour améliorer certaines propriétés.

Les solutions de PIA sont filées dans un bain coagulant aqueux binaire ou ternaire contenant un solvant ou mélange solvant, en proportion de 30 à 80 % de solvant et 20 à 70 % d'eau, de préférence 40 à 70 % de solvant(s).

Le solvant utilisé peut être le diméthylformamide, la diméthyléthylène urée ou leur mélange. Le bain de filage est maintenu entre 15 et 40°C, de préférence 20 à 30°C. La longueur du bain coagulant est adaptable en fonction généralement de la concentration en solvant et de la température. Des bains ayant une plus forte teneur en solvant permettent d'obtenir des fils de meilleure étirabilité, donc de meilleures propriétés finales. Toutefois, lorsque la concentration en solvant est plus élevée, une plus grande longueur de bain est nécessaire. Les filaments sortant du bain coagulant à l'état de gel sont ensuite étirés, par exemple dans l'air à un taux défini par le rapport $\frac{V_2}{V_1} \times 100$, V_2 étant la vitesse des rouleaux d'étirage, et V_1 celle des rouleaux délivreurs. Le taux

d'étirage des fils à l'état de gel est d'au moins 100 %, de préférence au moins 110 % ou même plus.

Après étirage, les filaments sont lavés par des moyens connus pour les débarrasser du ou des solvants. Ce lavage peut être effectué, par exemple, dans des bacs successifs, dans lesquels de l'eau circule à contre-courant ou sur des rouleaux laveurs ou par tout autre moyen, de préférence à température ambiante.

Les filaments lavés sont alors séchés par des moyens connus, par exemple dans un séchoir ou sur des rouleaux. La température de ce séchage peut varier dans de grandes limites, ainsi que la vitesse qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée. On a généralement avantage à effectuer un séchage avec élévation progressive de la température, cette température pouvant atteindre et même dépasser 200°C, par exemple.

Les filaments peuvent éventuellement subir ensuite un surétirage à chaud pour améliorer leurs qualités mécaniques et en particulier leur ténacité, ce qui peut être intéressant pour certains emplois.

Ce surétirage à chaud peut être effectué par tout moyen connu : four, plaque, rouleau, rouleau et plaque, de préférence dans une enceinte fermée. Il doit être effectué à température d'au moins 150°C, pouvant atteindre et même dépasser 200 à 300°C. Son taux est généralement d'au moins 150 %, mais il peut varier dans de grandes limites, selon les qualités désirées pour le fil fini. Le taux d'étirage total est d'au moins 250 %, de préférence au moins 260 %.

L'ensemble étirage et surétirage peut être effectué en un ou plusieurs stades, en continu ou en discontinu, avec les opérations précédentes. De plus, l'étirage secondaire peut être combiné avec le séchage.

5 Il suffit pour cela de prévoir, à la fin du séchage, une zone de température plus élevée permettant le surétirage.

En vue d'être incorporés dans la composition de l'invention, les filaments sont ensuite

10 découpés en fibres de la longueur voulue, mentionnée plus haut.

Un polymère faisant l'objet de ce document et qui peut former les fibres incluses dans les compositions de l'invention est préparé à partir des

15 monomères suivants :

- anhydride triméllitique : 40 mole % ;
- acide isophtalique : 8 mole % ;
- sel de sodium de l'acide sulfo-5-isophtalique : 2 mole % ;
- 20 - diisocyanate-4,4'-diphényléther : 50 mole %.

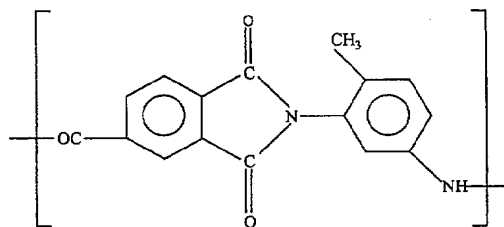
Le document EP-A-0 549 494 décrit également des fibres à base de polyimides-amides qui peuvent être incorporées dans les compositions de l'invention. Il

25 s'agit de fibres de PAI constituées :

- de motifs amides-imides de formule (I) ;
- éventuellement, de motifs de formule (II) ;
- éventuellement, de motifs de formule (III) ;
- 30 - de motifs de formule (IV).

R, R₁, R₂, R₃ et R₄ ont la signification déjà donnée plus haut. En particulier, R représente un radical tolylène et/ou métaphénylène. Les motifs (I) sont présents, à raison de 0 à 100 %, de préférence de 20 à 100 %, les motifs (II) sont présents, à raison de 0 à moins de 100 %, les motifs (III) sont présents, à raison de 0 à 5 % et les motifs (IV) sont présents à raison de 0 à moins de 100 %, de préférence de 0 à 80 %. La somme des motifs (I), (II), (III) et (IV) étant égale à 100 %.

Comme on l'a déjà indiqué plus haut, les fibres de polyimide-amide aromatique préférées sont des fibres de KERMEL TECH[®], dans lesquelles le polyimide-amide comprend des motifs répétitif de formule :



et est obtenu par polycondensation du toluylène diisocyanate et de l'anhydride triméllitique.

La composition, selon l'invention, est une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition dite « top-coat » à appliquer sur un maquillage, ou une composition de traitement cosmétique, de soin, des matières, fibres, kératiniques.

La composition selon l'invention s'applique plus particulièrement aux cils. De ce fait, la composition de l'invention peut être une composition de revêtements des cils, notamment une composition de maquillage des cils, encore appelé mascara, une composition à appliquer sur un maquillage des cils, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des cils, notamment des cils d'êtres humains ou des faux cils. Plus spécialement, la composition est un mascara.

Dans la présente demande, on entend par "milieu physiologiquement acceptable", un milieu non toxique compatible avec les matières kératiniques d'êtres humains, notamment les cils ou les sourcils, comme un milieu cosmétique, le milieu cosmétique pouvant être un milieu cosmétique hydrophile ou lipophile.

La composition selon l'invention peut comprendre un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut être la phase continue de la composition.

La composition peut comprendre de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvant(s) organique(s) hydrophile(s), c'est-à-dire un ou des solvant(s) organique(s) miscibles à l'eau, comme les alcools et notamment des monoalcools ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, les polyols ayant de 2 à 8 atomes de carbone comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le

sorbitol, le penthylène glycol, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 % à 60 % en poids.

La composition peut également comprendre une phase grasse, pouvant comprendre des corps gras choisis parmi les huiles, les solvants organiques, les cires, les corps gras pâteux, et leurs mélanges. La phase grasse peut former une phase continue de la composition. En particulier, la composition selon l'invention peut être anhydre.

La phase grasse peut notamment être constituée de toute huile physiologiquement acceptable et en particulier cosmétiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.

La phase grasse totale de la composition peut représenter de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 80 % en poids.

Avantageusement, la phase grasse de la composition peut comprendre au moins une huile ou solvant organique volatile et/ou au moins une huile non volatile. De préférence, encore la phase grasse comprend au moins une huile volatile.

Par " huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux

susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 10^{-2} à 300 mm de Hg (1,33 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (30 Pa). Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-2} mm de Hg (1,33 Pa).

Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les isoalcanes en C_8-C_{16} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C_8-C_{16} le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres

huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi
5 parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles,
10 notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable
15 dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le
20 décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

On peut également utiliser des solvants volatils fluorés tels que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

25 L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 65 % en poids.

La composition peut également comprendre au
30 moins une huile non volatile, et notamment choisie

parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

5 - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24} , ces dernières pouvant être linéaires ou
10 ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de
15 noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides
20 caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,

 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40
25 atomes de carbone ;

 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges;

30 - les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste

- d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_5 + R_6$ soit ≥ 10 ,
5 comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-
10 hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
15 - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-
20 undécylpentadécanol ;
- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ;
- et leurs mélanges.
25 Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de
30 chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les

phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ;

5 Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

10 Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 80% en poids, de préférence de 0,1% à 50% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,1% à 20% en poids.

15 La phase grasse de la composition selon l'invention peut comprendre une cire. Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10⁵ Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une 20 température de fusion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200°C, notamment jusqu'à 120°C.

25 En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

30 Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion

mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER , avec une montée en température de 5 ou 10 °C par 5 minute.

Les cires, au sens de l'invention, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique . On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires 10 d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, 15 les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à plus de 55°C.

20 On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile 25 de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée.

On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.

30 Les cires présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans

un milieu aqueux. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 10 μ m, et de préférence de 50 nm à 3,5 μ m.

En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau, les cires pouvant être sous forme de particules de taille moyenne allant de 1 μ m à 10 μ m, et de préférence de 1 μ m à 3,5 μ m.

Dans un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, la cire peut être présente sous forme de microdispersion de cire, la cire étant sous forme de particules dont la taille moyenne est inférieure à 1 μ m, et va notamment de 50 nm à 500 nm. Des microdispersions de cires sont décrites dans les documents EP-A-557196, EP-A-1048282.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20°C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20°C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25°C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20°C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par

la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

La cire peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de
5 0,1% à 50% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5% à 30% en poids, et mieux de 1% à 20% en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à
10 température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55°C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40°C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au
15 Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du
20 composé pâteux testé.

De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; ils peuvent
25 aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et
30 d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40°C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rhéox.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl dimethicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 60% (notamment 0,01% à 60%) en poids, par

rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45% en poids, et mieux allant de 2% à 30% en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention peut
5 contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5% à 15%. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non
10 ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier
15 p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

20 - parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters
25 d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C_1 - C_6 alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.

- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C_{16} - C_{30} neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention peut
5 comprendre un polymère filmogène.

Le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé ou dispersé sous forme de particules dans une phase aqueuse de la composition ou bien encore solubilisé ou dispersé sous forme de particules dans
10 une phase grasse liquide. La composition peut comprendre un mélange de ces polymères.

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1% à 60% en poids par
15 rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5% à 40% en poids, et mieux de 1% à 30% en poids.

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de
20 filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

On utilise de préférence un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe, c'est-à-dire un polymère dont le film a une solubilité dans
25 l'eau à 25 °C inférieure à 1 % en poids.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine
30 naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α, β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_{20} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6-C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2-C_6 .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate

d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

5 Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

 Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut
10 citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

 Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

 Selon la présente invention, le groupement
15 alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

 Comme amides des monomères acides, on peut
20 par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

25 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés
30 avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

5 Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les
10 monomères modifiés par une chaîne siliconée).

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

15 Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-polyvinylpirrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes,
20 les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

25 L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique,
30 l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide

sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexa-nedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol.

Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un
5 ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement $-SO_3M$.

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel
10 que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$:
15 l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphthalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus
20 particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane diméthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ® par la société Eastman Chemical
25 Products.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et
30 leurs mélanges.

Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être présent sous la forme de particules en dispersion aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90[®], NEOCRYL A-1070[®], NEOCRYL A-1090[®], NEOCRYL BT-62[®], NEOCRYL A-1079[®], NEOCRYL A-523[®] par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432[®] par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD[®] par la société DAITO KASEY KOGYO; ou bien encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations NEOREZ R-981[®], NEOREZ R-974[®] par la société AVECIA-NEORESINS, les AVALURE UR-405[®], AVALURE UR-410[®], AVALURE UR-425[®], AVALURE UR-450[®], SANCURE 875[®], SANCURE 861[®], SANCURE 878[®], SANCURE 2060[®] par la société GOODRICH, IMPRANIL 85[®] par la société BAYER, AQUAMERE H-1511[®] par la société HYDROMER.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut également utiliser les dispersions de polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesterers, les polyesteramides et/ou les alkydes.

Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

Selon une deuxième variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère
5 filmogène peut être un polymère hydrosoluble et est donc présent dans la phase aqueuse de la composition sous forme solubilisée. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer

- les protéines comme les protéines
10 d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les polymères de chitine ou de chitosane
15 anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;

- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés
20 quaternisés de la cellulose ;

- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;

- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther
25 méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool
30 polyvinylique ;

- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :

. les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;

5 . les alginates et les carraghénanes ;

. les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;

. la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;

10 . l'acide désoxyribonucléique ;

. les mucopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

Selon une autre variante de réalisation de
15 la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être présent dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment. Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse
20 liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10^5 Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

25 De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

Selon un troisième mode de réalisation de
30 la composition selon l'invention, le polymère filmogène

peut être présent sous forme de particules, stabilisées en surface, dispersées dans la phase grasse liquide.

La dispersion de particules de polymère stabilisées en surface peut être fabriquée comme décrit
5 dans le document EP-A-749747.

Les particules de polymère sont stabilisées en surface grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange.

10 Des dispersions de polymère filmogène dans la phase grasse liquide, en présence d'agent stabilisants, sont notamment décrites dans les documents EP-A-749746, EP-A-923928, EP-A-930060 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la
15 présente demande.

La taille des particules de polymères en dispersion soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase grasse liquide, peut aller de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

20 Selon un quatrième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être solubilisé dans la phase grasse liquide, on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble.

25 A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1
30 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être

un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester
5 allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui ont pour but qui peuvent être
10 soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

15 Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de
20 vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de
25 vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de
30 vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate

de vinyle, réticulé avec 0,2% de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2% de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2% de divinyl benzène, 5 acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2% de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2% de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et 10 en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De tels homopolymères liposolubles peuvent 15 être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le polylaurate de vinyle, le poly(méth)acrylate de 20 lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et 25 notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles 30 utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères

d'alcènes en C_2-C_{20} , comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C_1 à C_8 comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères
5 de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C_2 à C_{40} et mieux en C_3 à C_{20} . A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate
10 d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

La composition selon l'invention peut
15 comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction
20 recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants
25 liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les matières colorantes pulvérulentes
30 peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre des charges. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges

servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Les charges peuvent être présentes à raison de 0,01 à 30% en poids, et de préférence 0,5% à 15% en poids.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les
5 épaississants, les tensioactifs, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émollients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, des agents plastifiants, des agents de coalescence et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans
10 la composition en une teneur allant de 0,01 à 20% du poids total de la composition et mieux allant de 0,01 à 10%.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou
15 leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être
20 fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

L'invention a trait également a un procédé cosmétique de traitement ou de maquillage des matières
25 kératiniques, comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques de la composition, telle qu'elle est décrite plus haut.

L'invention concerne aussi un procédé de revêtement des cils comprenant l'application sur les
30 cils de la composition décrite ci-dessus.

L'invention est également relative à l'utilisation de la composition, telle que décrite plus haut, pour obtenir un allongement des cils se situant exactement dans le prolongement de ceux-ci, ou pour
 5 conférer aux cils un effet d'allongement régulier.

L'invention a trait, en outre, à l'utilisation dans un mascara, de fibres, telles que définies plus haut, pour obtenir un allongement des cils se situant exactement dans le prolongement de
 10 ceux-ci ou pour conférer aux cils un effet d'allongement régulier.

Enfin, l'invention est relative à l'utilisation dans un mascara, de fibres, telles que définies plus haut, pour mimer, imiter, les cils
 15 naturels, ainsi qu'à l'utilisation d'une composition telle que décrite plus haut, telle qu'un mascara pour mimer, imiter, les cils naturels.

L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples suivants :

20

Exemple 1 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

25	- Fibres de polyimide-amide de 2 mm de longueur vendue sous la dénomination KERMEL TECH par la société Rhodia	1 g
	- Saponite (Veegum DGT de la société Vanderbilt)	10 g
	- Oxyde de fer noir	7 g
30	- Propylène glycol	7 g
	- Conservateurs	qs
	- Eau	qsp 100 g

Le mascara s'applique facilement sur les cils et confère à ces derniers un effet d'allongement régulier : les fibres rigides sont fixées dans le prolongement des cils.

5

Exemple 2 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

10	- Fibres de polyimide de 3 mm de longueur coupée à partir de la fibre vendue sous la dénomination FIBRE NOMEX BRAND 430 par la		
	par la société Dupont de Nemours	1 g	
15	- Saponite (Veegum DGT de la société Vanderbilt)	10 g	
	- Oxyde de fer noir	7 g	
	- Propylène glycol	7 g	
	- Conservateurs	qs	
	- Eau	qsp	100 g

20

Le mascara s'applique facilement sur les cils et confère à ces derniers un effet d'allongement régulier : les fibres rigides sont fixées dans le prolongement des cils.

REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique comprenant des fibres rigides, sensiblement rectilignes, d'un polymère synthétique dans un milieu physiologiquement acceptable, dans laquelle le polymère est choisi parmi les polyuréthanes, les polyesters, les polymères acryliques, les polyoléfines, les polyamides non aromatiques et les polyimides-amides aromatiques.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle au moins 50 % en nombre, de préférence au moins 75% en nombre, et mieux au moins 90% en nombre des fibres sont telles que l'angle formé entre la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre à l'une des extrémités de la fibre et la droite reliant ladite extrémité au point sur l'axe central longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur de fibre soit inférieur ou égal à 15° , et l'angle formé entre la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre en un point situé à mi-longueur de la fibre et la droite reliant une des extrémités au point sur l'axe central longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur de fibre soit inférieur ou égal à 15° , pour une même longueur de fibre allant de 0,8 mm à 5 mm, de préférence allant de 1 à 4 mm, de préférence de 1 à 3 mm, et mieux de 2 mm.
3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle ledit angle est inférieur ou égal à 10° , de préférence inférieur ou égal à 5° .

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les fibres ont une longueur de 0,8 à 5 mm, de préférence de 1 à 4 mm et mieux de 1 à 3 mm.

5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la section des fibres est comprise dans un cercle de diamètre (D) allant de 2 nm à 500 μ m, de préférence de 100 nm à 100 μ m, et mieux de 1 μ m à 50 μ m.

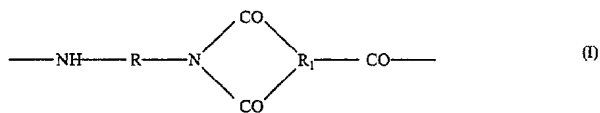
10 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les fibres ont une longueur L et un diamètre D du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre, tel que le rapport L/D, soit dans la plage de 3,5 à 2 500, de
15 préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les fibres ont un titre dans la plage de 0,15 à 30 deniers, et, de préférence, de 0,18 à 18 deniers.

20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les fibres sont présentes à une teneur de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids, et mieux de 0,3 % à
25 3 % en poids.

9. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les fibres sont des fibres de polyimide-amide aromatique, ledit polyimide-amide aromatique comprenant un motif récurrent de formule
30 (I) :

69



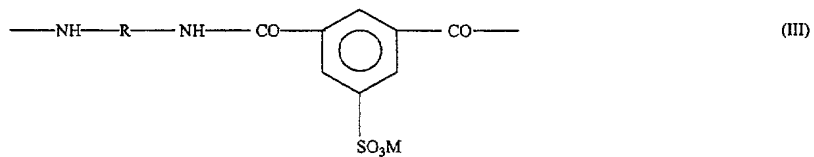
éventuellement, en outre, un motif récurrent de formule
(II) :

5



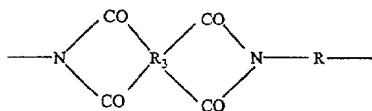
éventuellement, en outre, un motif récurrent de formule
(III) :

10

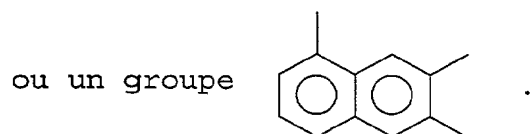
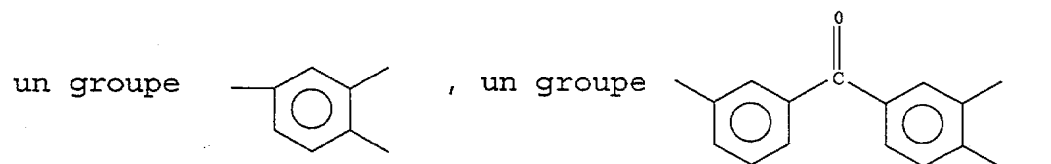


éventuellement, en outre, un motif récurrent de formule
(IV) :

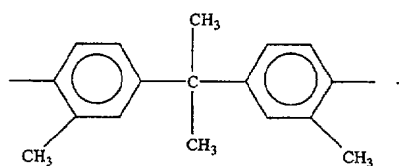
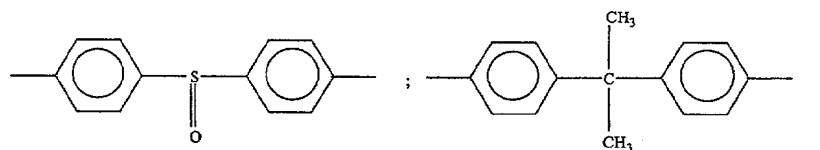
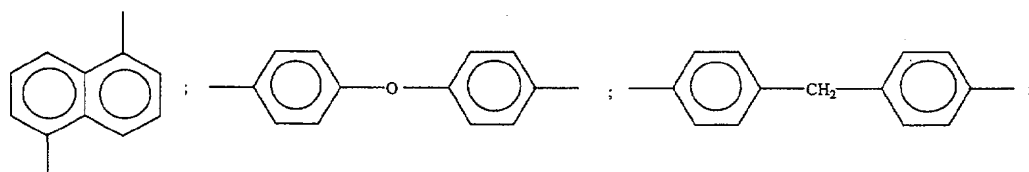
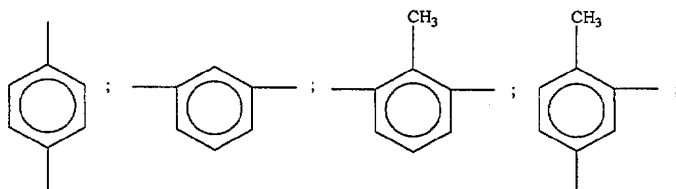
15

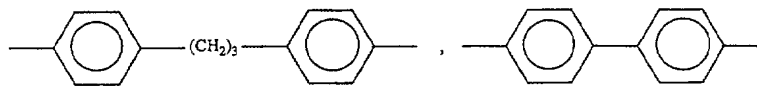


10. Composition selon la revendication 9,
dans laquelle R_1 représente :

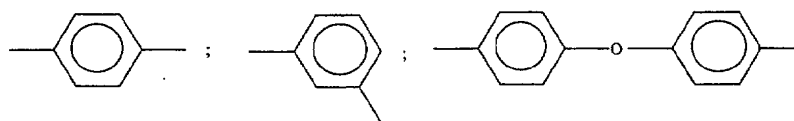


11. Composition selon l'une quelconque des
5 revendications 9 et 10, dans laquelle R est choisi
parmi les groupes :

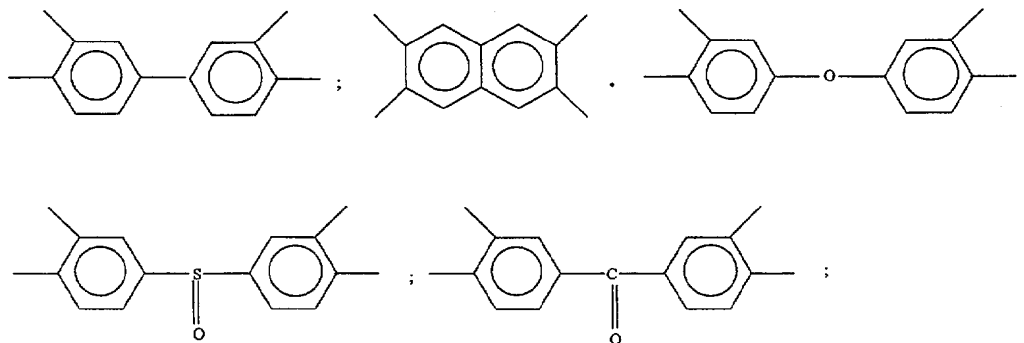




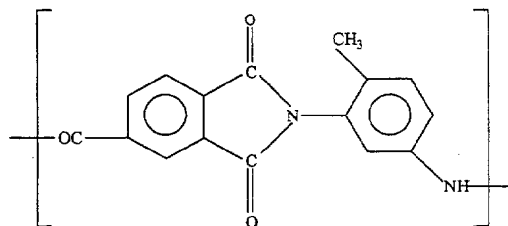
12. Composition selon l'une quelconque des
revendications 9 à 11, dans laquelle R_2 est un groupe
5 de formule :



13. Composition selon l'une quelconque des
revendications 9 à 12, dans laquelle R_3 est choisi
10 parmi les groupes de formule :



14. Composition selon l'une quelconque des
15 revendications 9 à 13, dans laquelle le polyimide-amide
est obtenu par polymérisation du tolyulène diisocyanate
et de l'anhydride triméllitique et comprend des motifs
répétitifs de formule :



15. Composition selon l'une quelconque des
 5 revendications 1 à 14, dans laquelle les fibres ont
 traitées en surface et/ou enrobées, par exemple, par un
 agent actif et/ou un colorant et/ou un pigment.

16. Composition selon l'une quelconque des
 revendications 1 à 14, dans laquelle un agent actif
 10 et/ou pigment et/ou colorant est incorporé dans la
 masse du polymère formant les fibres.

17. Composition selon l'une quelconque des
 revendications précédentes, dans laquelle le milieu
 physiologiquement acceptable est un milieu cosmétique
 15 hydrophile ou lipophile.

18. Composition selon l'une quelconque des
 revendications précédentes, comprenant de l'eau ou un
 mélange d'eau et de solvant(s) organique(s)
 hydrophile(s).

19. Composition selon la revendication 17,
 20 dans laquelle le(s) solvant(s) organique(s)
 hydrophile(s) est (sont) choisi(s) parmi les
 monoalcools ayant de 2 à 5 atomes de carbone, les
 polyols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones
 25 en C₃-C₄ et les aldéhydes en C₂-C₄.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 et 19, dans laquelle l'eau ou le mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) est présent en une teneur allant de 0,1%
5 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1% à 60% en poids.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes qui comprend une phase grasse.

10 22. Composition selon la revendication 21 qui est une composition anhydre.

23. Composition selon la revendication 21 ou la revendication 22, dans laquelle la phase grasse comprend un corps gras choisis parmi les huiles, les
15 solvants organiques, les cires, les corps gras pâteux, et leurs mélanges.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, dans laquelle la phase grasse comprend au moins une huile volatile.

20 25. Composition selon la revendication 24, dans laquelle l'huile volatile est choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.

26. Composition selon la revendication 25,
25 dans laquelle l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1% à 98% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1% à 65% en poids.

27. Composition selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère filmogène.

28. Composition selon la revendication 27, dans laquelle le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les
5 polyurées, et les polymères cellulosiques.

29. Composition selon la revendication 28, dans laquelle le polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches de polymère allant de 0,1% à 60% en poids par rapport au poids total de la
10 composition, de préférence de 0,5% à 40% en poids, et mieux de 1% à 30% en poids.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une matière colorante

15 31. Composition selon la revendication 30, dans laquelle la matière colorante est choisie parmi les pigments, les nacres, les colorants liposolubles, et les colorants hydrosolubles.

32. Composition selon la revendication 30
20 ou la revendication 31, dans laquelle la matière colorante est présente en une teneur allant de 0,01% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

33. Composition selon l'une quelconque des
25 revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un additif cosmétique choisi parmi les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les tensioactifs, les actifs cosmétiques ou
30 dermatologiques, les agents plastifiants, les agents de coalescence et leurs mélanges.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition dite « top-coat » à appliquer sur un maquillage, ou une
5 composition de traitement, de soin, des matières, fibres, kératinique.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes qui est une composition de revêtement des cils, notamment une composition de
10 maquillage des cils, encore appelé mascara, une composition à appliquer sur un maquillage des cils, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des cils, notamment des cils d'êtres humains ou des faux cils.

15 36. Composition selon la revendication 35, qui est un mascara.

37. Procédé cosmétique de traitement ou de maquillage des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une
20 composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36.

38. Procédé de revêtement des cils comprenant l'application sur les cils d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36.

25 39. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, pour obtenir un allongement des cils se situant exactement dans le prolongement de ceux-ci ou pour conférer aux cils un effet d'allongement régulier.

30 40. Utilisation dans un mascara, de fibres, telles que définies dans l'une quelconque des

revendications 1 à 16 pour obtenir un allongement des cils se situant exactement dans le prolongement de ceux-ci ou pour conférer aux cils un effet d'allongement régulier.

5 41. Utilisation dans un mascara, de fibres, telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 16, pour mimer, imiter les cils naturels.

10 42. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, pour mimer, imiter, les cils naturels.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 627576
FR 0211673

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 201 221 A (L'OREAL) 2 mai 2002 (2002-05-02) * alinéas '0001!', '0002!', '0019!'-'0023!', '0025!', '0027!', '0028!', '0039!', '0042!', '0044!', '0047!', '0055!', '0058!', '0066!', '0072!', '0074!', '0076!' * * alinéas '0079!', '0080!', '0115!', '0118!' * * exemples 2,3 * * revendications 1,2,4-9,15,17,19-21,25,27,28,30,31,33 * ---	1-8, 15-21, 23-42	A61K7/032
X	EP 1 053 742 A (L'OREAL) 22 novembre 2000 (2000-11-22) * revendications 1,5,6,8-12,16-18 * * alinéas '0013!', '0016!', '0027!', '0028!', '0030!', '0032!'- '0035!', '0037!'-'0041!', '0047!'-'0049!' * ---	1-8,15, 17, 21-26, 30-38	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
X	EP 1 208 836 A (L'OREAL) 29 mai 2002 (2002-05-29) * revendications 1,17,18,20,24 * * alinéas '0001!', '0003!', '0009!', '0010!', '0012!' * ---	1,8,17, 27,28, 33-35, 37-39,42	A61K
A	EP 0 445 342 A (ESTEE LAUDER INC) 11 septembre 1991 (1991-09-11) * colonne 2, ligne 42 - ligne 45 * * colonne 4, ligne 33 - ligne 34 * * revendication 7 * ---		
A,D	US 3 802 841 A (ROBIN) 9 avril 1974 (1974-04-09) -----		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 juin 2003		Alvarez Alvarez, C	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211673 FA 627576**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02-06-2003
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1201221 A	02-05-2002	FR 2815847 A1	03-05-2002
		BR 0105682 A	25-06-2002
		CN 1350838 A	29-05-2002
		EP 1201221 A2	02-05-2002
		JP 2002145739 A	22-05-2002
		US 2002098217 A1	25-07-2002
EP 1053742 A	22-11-2000	FR 2793683 A1	24-11-2000
		BR 0001804 A	06-02-2001
		CA 2309774 A1	20-11-2000
		CN 1284321 A	21-02-2001
		EP 1053742 A1	22-11-2000
		JP 2000344627 A	12-12-2000
EP 1208836 A	29-05-2002	US 6503521 B1	07-01-2003
		CA 2361867 A1	22-05-2002
		EP 1208836 A2	29-05-2002
		JP 2002173412 A	21-06-2002
EP 445342 A	11-09-1991	US 5143723 A	01-09-1992
		CA 2013429 A1	05-09-1991
		DE 69006347 D1	10-03-1994
		DE 69006347 T2	11-05-1994
		EP 0445342 A1	11-09-1991
		HK 1001553 A1	26-06-1998
		JP 3258712 A	19-11-1991
		US 5324506 A	28-06-1994
US 3802841 A	09-04-1974	FR 2141556 A1	26-01-1973
		BE 784808 A1	13-12-1972
		DE 2229046 A1	21-12-1972
		GB 1364000 A	21-08-1974
		LU 65501 A1	23-10-1972
		NL 7208000 A	18-12-1972
		IT 959816 B	10-11-1973

EPO FORM P0465